BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER AMIDOPHENOL-SULFOSÄUREN III UND II

DIPLOM-INGENIEUR
EGOLF · KUGEL

Beiträge zur Kenntnis der

Amidophenolsulfosäuren III und II.

Von der
Kgl. Bayer. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LMED.RAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Egolf Kugel
Diplom-Ingenieur
aus **Dietmannsweiler** (Württemberg).

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juni 1911.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1911.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0073

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Schultz, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die freundlichen Ratschläge, mit denen er mich bereitwilligst unterstützt hat, herzlichst zu danken.

Einleitung.

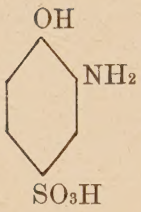
Amidophenolsulfosäuren wurden zuerst von J. Post[1]) dargestellt, um zu untersuchen, welche Gesetzmäßigkeiten auftreten, wenn ein drittes Wasserstoffatom im Benzolkern substituiert wird.

Es sind dies die

4-Amidophenol-2-Sulfosäure I.

Entsteht: Beim Erwärmen von salzsaurem p-Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure[2]); durch Reduktion von 4-Nitrophenol-2-Sulfosäure mit Zinn und Salzsäure[2]); beim Erhitzen von Resorcin, Nitrobenzol und Vitriolöl auf 160—180° neben Azoresorufin[3]); beim Erwärmen von Phenacetin mit 80—90%iger Schwefelsäure;[4]) durch Erhitzen der 4-Chlorphenol-2-Sulfosäure mit Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Kupferverbindungen[5]); durch elektrolytische Reduktion von m-Nitrobenzolsulfosäure gelöst in conc. Schwefelsäure[6]); bei der elektrolytischen Reduktion von p-Nitrophenol[7])

[1]) B. 6, 395; A. 205, 49.
[2]) J. Post A. 205, 49, 51.
[3]) Brunner und Krämer B. 17, 1867.
[4]) Kohn A. 309, 235.
[5]) C. 1908 II, 1659.
[6]) L. Gattermann B. 27, 1938.
[7]) Noyes und Dorrance B. 28, 2351.



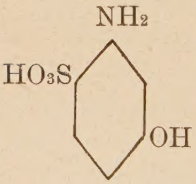
2-Amidophenol-4-Sulfosäure II.

Entsteht: Beim Erwärmen von salzsaurem o-Amidophenol in conc. Schwefelsäure[1]); durch Reduktion von 2-Nitrophenol-4-Sulfosäure[1]).

Von J. Post sind diese beiden Amidophenolsulfosäuren zusammen mit Brakebusch und Holst[2]) näher untersucht und beschrieben worden. Gleichzeitig hat auch Bennewitz[3]) einige Beiträge geliefert.

Größere Bedeutung erlangten die Amidophenolsulfosäuren, als sie Johann Peter Grieß[4]) in seinem Patent vom 12. März 1878 zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendete. Er verwies schon damals auf die wichtige Eigenschaft der aus Diazosulfophenol und β-Naphtol hergestellten Farbstoffe, mit Tonerde und Zinnbeizen besonders schöne und lichtbeständige Nuancen zu geben.

Im großen Maße wurden sie jedoch erst später zu Farbstoffsynthesen verwendet, als K. Oehler[5]) in Offenbach die



3-Amidophenol-4-Sulfosäure III

durch Verschmelzen von Anilindisulfosäure (aus Metanilsäure nach Zander A. 198, 21 dargestellt) mit Aetznatron und Wasser unter Druck herstellte und durch Erwärmen der

[1]) J. Post A. 205, 51.

[2]) Brakebusch B. 7, 163.; Holst B. 13, 617.

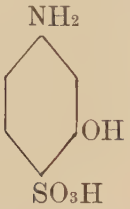
[3]) I. pr. 8, 51.

[4]) D. R. P. 3224. Vgl. Friedländer „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation" I, 355.

[5]) D. R. P. 74111; Vergl. Friedländer III, 58.

[6]) D. R. P. 70788; Vergl. Friedländer III. 59.

Amidophenolsulfosäure III mit conc. Schwefelsäure eine weitere Säure[1]) erhielt.



3-Amidophenol-6-Sulfosäure IV.

Sie entsteht ferner durch Sulfonierung von m-Amidophenol[2]); durch 8—10 stündiges Erhitzen von Resorcindisulfosäure mit Ammoniak im Autoklaven bei 35—40 Atmosphären und nachheriges Erwärmen der entstandenen Amidophenoldisulfosäure mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade.[3])

Die Konstitution der Amidophenolsulfosäuren III und IV blieb, obschon sie in der Farbstofftechnik viel verwendet wurden, lange unaufgeklärt. Als jedoch die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]) die Säure III als mittelständige Komponente bei sekundären Diazofarbstoffen verwendete, was mit der bisher angenommenen Formel im Widerspruch stand, wurden Bedenken gegen ihre Richtigkeit laut. G. Schultz[5]) griff deshalb die Frage nach dem Konstitutionsbeweis auf und suchte zunächst zusammen mit Würth durch Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol zu einer Phenolsulfosäure zu gelangen; er bekam aber eine Oxäthylresorcinsulfosäure.

Näheres über den Verlauf dieser Reaktion befindet sich in dieser Arbeit.

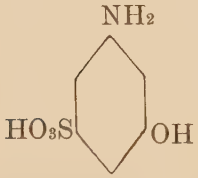
Als er so nicht zum Ziele kam, wandte er sich früheren Arbeiten von Drebes und Zander[6]) zu und gelangte auf diese Weise zu einer Formel, die mit den Resultaten der Badischen Anilin- und Sodafabrik übereinstimmte.

---

[1]) I. pr. 73, 530.
[2]) D. R. P. 84143; Vergl. Friedländer IV, 113.
[3]) D. R. P. 119829; Vergl. Friedländer VI, 899.
[4]) B. 38, 3345.
[5]) A. 198, 25.

Über den Konstitutionsbeweis der Säure IV arbeitete André[1]) und kam zu obiger Konstitution.

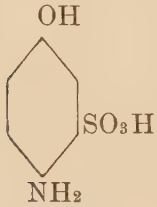
Gleichzeitig mit Säure III und IV wurde von K. Oehler[2]) die



3-Amidophenol-5-Sulfosäure V

durch Erhitzen von Anilindisulfosäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H$ = 1:3:5) mit Alkalien unter Druck hergestellt.

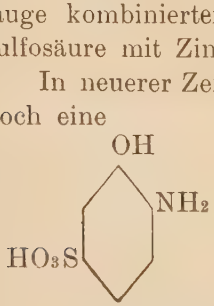
Kalle & Co. in Biebrich[3]) bekamen eine



4-Amidophenol-3-Sulfosäure VI,

indem sie Nitroacetylmetanilsäure mit wässerigen Alkalien und Alkalikarbonaten auf 120—130° im Druckkessel erhitzten und die dabei entstehende Nitrophenolsulfosäure mit Eisen und Essigsäure reduzierten. G. Schultz und Staeble[4]) gewannen sie dadurch, daß sie Diazobenzolchlorid mit m-Phenolsulfosäure in Gegenwart von Natronlauge kombinierten und die erhaltene Anilin-azo-m-phenolsulfosäure mit Zinn und Salzsäure reduzierten.

In neuerer Zeit wurde von Leopold Cassella & Co.[5]) noch eine



2-Amidophenol-5-Sulfosäure VII

[1]) Diss. Bonn 1909.

[2]) D. R. P. 79120; Vergl. Friedländer IV, 112.

[3]) D. R. P. 150982, Vergl. Friedländer VII, 94.

[4]) I. pr. 69, 336.

[5]) D. R. P. 197496, Vergl. C. 1908 I 1656.

gefunden. Sie entsteht, wenn man Karbonyl-o-Amidophenol sulfoniert und die entstehende Karbonyl-o-Amidophenol-5-Sulfosäure mit verseifenden Mitteln behandelt. Mittels ihrer Diazoverbindung lassen sich Farbstoffe darstellen, die sich durch Intensität und Schönheit der Nuance auszeichnen sollen.

Es fehlen somit noch drei Isomere von den 10 möglichen Amidophenolsulfosäuren, die bis jetzt noch nicht dargestellt wurden. Sie haben die Amido-, Hydroxyl- und Sulfogruppe in Vicinalstellung.

Mit Hilfe der angeführten Amidophenolsulfosäuren, namentlich der Säuren II und III wurde eine Reihe neuer Azofarbstoffe dargestellt, denen zum Teil große Lichtechtheit, zum Teil große Farbkraft eigen ist.

Besonders aber tritt eine Eigenschaft dieser mit Säure II und III dargestellten Farbstoffe hervor, daß sie mit Metallsalzen fixiert werden können. Ihre Fähigkeit Beizenfarbstoffe zu liefern, hängt nach Untersuchungen von E. Erdmann und O. Borgmann[1]) von der in o-Stellung zur Azogruppe befindlichen Hydroxylgruppe ab, sei es daß Azo- und Hydroxylgruppe eines Amidophenolderivates schon in o-Stellung sich befinden wie bei Säure II oder, daß erst durch Kupplung mit einem diazotierten Amin eine o-Stellung der Azo- und Hydroxylgruppe herbeigeführt wird, wie bei Säure III.

Verwendet werden die mit Amidophenolsulfosäuren dargestellten Farbstoffe zum Färben von Wolle und Seide, aber auch Baumwolle direkt färbende Diazofarbstoffe[2]) sind bekannt.

Im Folgenden suchte ich Beiträge zur Kenntnis der Säuren II und III zu liefern. Ferner stellte ich Farbstoffe mit Säure II und III dar, an denen ich das Verhalten zu Metallsalzen und speziell Chromsalzen untersuchte und stellte die Konstitution der mit Säure III gekuppelten Farbstoffe fest, nachdem sich diese den allgemeinen Grundsätzen entgegen nicht weiter diazotieren lassen.

[1]) D.R.P. 78409; vergl. Friedl. IV, 785.

[2]) D.R.P. 71228; vergl. Friedl. III, 693.

I. Teil.

Amidophenolsulfosäure III.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche diente das von K. Oehler hergestellte Rohprodukt: das amidophenolsulfosaure Natrium.[1]) Unter Zusatz von etwas Tierkohle wurde das Rohprodukt aus 10 % Alkohol umkristallisiert. Es schieden sich schöne prismatische Kristalle aus, die eine Länge bis zu 2 cm erreichten. Sie sind farblos mit einem Stich ins gelbliche. Läßt man die Mutterlauge einige Zeit stehen, so kristallisieren große, dicke Tafeln aus mit gut ausgebildeten Kristallflächen. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an.

Verkochen der Diazoverbinduung der Amidophenolsulfosäure III mit Alkohol.

In der Regel wird beim Verkochen einer Diazoverbindung mit Alkohol, besonders, wenn im Benzol Substituenten von negativem Charakter vorhanden sind, die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Von dieser Voraussetzung ausgehend, suchte G. Schultz, wie schon erwähnt, durch Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol zu einer Phenolsulfosäure zu gelangen. Die Reaktion verlief aber in der Hauptsache so, daß sich ein Phenoläther bildete.

André[2]) fand nun, daß sich bei Zusatz von Kupferpulver eine Phenolsulfosäure bildete.

Zunächst untersuchte ich das Produkt, das G. Schultz erhalten hatte, und nahm dann eine Verkochung mit Alkohol bei Gegenwart von Kupferpulver vor.

[1]) Friedl. III. 58.

[2]) Diss. Bonn 1909.

Darstellung der Diazoverbindung: 20 gr amidophenolsulfosaures Natrium werden in der gerade hinreichenden Menge Wasser gelöst und unter Zusatz von 25 gr conc. Salzsäure mit 8 gr Natriumnitrit in üblicher Weise unter Kühlung diazotiert. Gegen Ende der Reaktion fällt die Diazoverbindung, sofern sich bei der Zugabe von Salzsäure nicht schon die freie Säure ausgeschieden hat, als rötlich gelbe Suspension aus, die abfiltriert und auf dem Tonteller getrocknet wird. Sie zeichnet sich durch große Beständigkeit aus, läßt sich schon unter Kühlung von Leitungswasser diazotieren, kann in trockenem Zustande aufbewahrt werden und verpufft erst bei stärkerem Erhitzen unter Zurücklassung einer porösen, schwammigen Kohle. Aus 20 gr Natriumsalz bekam ich 17 gr Diazoverbindung.

Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol: 20 gr Diazoverbindung werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 40 ccm Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt alsbald eine stürmische Reaktion ein, die den Alkohol zum Sieden bringt. Zugleich wird ein starker Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man noch einige Stunden auf dem Wasserbade und destilliert dann den Alkohol ab. Die zurückbleibende braune schmierige Masse wird mit Aetzkalk versetzt und der trockenen Destillation unterworfen, um die Sulfogruppe abzuspalten. Das bei der Destillation aufgefangene Oel macht man mit Natronlauge alkalisch und leitet solange Wasserdampf durch, bis kein Oel mehr übergeht. Nach dem Ansäuren des Rückstandes mit Schwefelsäure destillieren weitere Mengen Oel über. Nachdem man beide Destillate mit Aether extrahiert hat, werden die aetherischen Auszüge mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, der Aether verdampft, die Rückstände infolge der geringen Menge vereinigt und fraktioniert destilliert. Ich bekam so drei Fraktionen:

1. bei 234—235°
2. bei 245—246°
3. von 245—285°

Die Analyse der einzelnen Fraktionen ergab folgende Resultate.

1. Fraktion:

0,0782 gr Subst. gaben 0,2068 gr CO_2 u. 0,0582 gr H_2O $C_{10}H_{14}O_2$

Ber.	Gef.
72,28 % C	72,12 % C
8,34 % H	8,26 % H

Der Siedepunkt 234—235° und der Geruch des Oeles wiesen auf den Resorcindiaethyläther hin, der durch die Analyse als solcher erkannt wurde.

2. Fraktion:

I. 0,2954 gr Substanz gaben 0,7386 gr CO_2; 0,1902 gr H_2O.
II. 0,0868 gr Substanz gaben 0,2209 gr CO_2; 0,0592 gr H_2O

$C_8H_{10}O_2$.

Ber.	Gef. I	Gef. II
69,56 % C	69,54 % C	69,40 % C
7,25 % H	7,15 % H	7,57 % H

Das Resultat der Analyse ergab, daß der untersuchte Körper der Resorcinmonoaethyläther war, womit auch der Siedepunkt und der Geruch des Oeles übereinstimmten.

Da bei der fraktionierten Destillation von 246° an kein scharfer Siedepunkt mehr festgestellt werden konnte, war es aussichtslos, eine Analyse zu machen und so beschränkte ich mich auf eine qualitative Untersuchung der drei Fraktionen.

Nach langem Stehen schieden sich aus dem zähflüssigen braunen Oel kleine Kristalle aus, welche, als ich sie auf einem Tonteller von dem anhaftenden Oele befreit hatte, einen Schmelzpunkt von 117° zeigten, der dem des Resorcins 118° sehr nahe lag. Eine Schmelze mit Phtalsäureanhydrid gab nach dem Auflösen in Wasser bei Zusatz von Natronlauge die schöne grüne Fluoreszenz des Fluoreszeïns. Die farblose wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid grau violett gefärbt.

Bei der Verkochung der Diazoverbindung verlaufen also eine Reihe von Reaktionen nebeneinander. In der Hauptsache entsteht der Monoaethyläther der Resorcinsulfo-

säure, in geringerer Menge der Diäthyläther. Daneben bildet sich die Resorcinsulfosäure und, nach dem Auftreten von Aldehyddämpfen zu schließen, auch die p-Phenolsulfonsäure, die aber aus der beim Abdampfen des Alkohols zurückbleibenden harzigen Masse nicht isoliert werden konnte.

Die Ausbeute, die erzielt wurde, war infolge der vielen Nebenreaktionen sehr schlecht und außerdem verkohlte bei der trockenen und fraktionierten Destillation sehr viel.

Verkochen der Diazoverbindung in Gegenwart von Kupferpulver: 20 gr Diazoverbindung werden in einem Kolben mit 60 ccm absolutem Alkohol und 5 gr frisch bereitetem Kupferpulver zusammengebracht. Sofort tritt unter Stickstoff- und Aldehydentwicklung eine lebhafte Reaktion ein, die ein Sieden des Alkohols herbeiführt. Unter Rückflußkühlung erhitzt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, filtriert vom Kupferpulver, von dem sich ein Teil gelöst hat, ab und destilliert den Alkohol fort. Die zurückbleibende p-Phenol-Sulfosäure, ein rötlicher, mit Krystallen vermischter Syrup, wird mit Wasser aufgenommen. Ich setzte nun nicht wie André mit Kupfersulfat um, sondern setzte Kupferkarbonat zu, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte, filtrierte dann ab und dampfte auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation ein. Das Kupfersalz scheidet sich beim Erkalten in feinen Kristallen ab, vermischt mit einer schmierigen Masse, wahrscheinlich Zersetzungsprodukte der p-Phenolsulfosäure. Die Kristalle werden auf einem Tonteller abgepreßt, in Wasser gelöst und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren kristallisieren nach längerem Stehen große blaugrüne rhomboëdrische Tafeln aus, die sich nach ihrem Aussehen als Kupfersalz der p-Phenolsulfosäure erwiesen. Von 20 gr angewandter Diazoverbindung erhielt ich 8 gr p-phenolsulfosaures Kupfer.

Zum Zwecke einer Kupferbestimmung dampfte ich das pulverisierte Salz mit reiner rauchender Salpetersäure ab und glühte dann. Die Analyse gab folgende Werte:

I. 0,2736 gr Substanz gaben 0,0368 gr CuO
II. 0,1628 gr Substanz gaben 0,0221 gr CuO

$(C_6H_5O_4S)_2$ Cu + 10 aqu.	Berechnet	Gefunden
	10,85 % Cu	I. 10,72 % Cu
		II. 10,82 % Cu

Ueber konzentrierter Schwefelsäure verliert das p-phenolsulfosaure Kupfer Wasser. Sein sämtliches Kristallwasser gibt es aber nicht, wie André angibt, durch 5stündiges Erhitzen bei 105° ab, sondern ähnlich dem Kupfervitriol und dem m-phenolsulfosauren Kupfer bei verschiedenen Temperaturen. Ich trocknete bei 105° zur Gewichtskonstanz und bekam folgende Werte:

I. 0,1288 gr Substanz verloren 0,0334 gr Wasser = 25,93 % H_2O
II. 0,1963 gr Substanz verloren 0,0506 gr Wasser = 25,78 % H_2O
III. 0,1837 gr Substanz verloren 0,0479 gr Wasser = 26,07 % H_2O

Das Salz verliert also bei 105° 8½ Moleküle Wasser; denn diese entsprechen

25,97 % H_2O berechnet für $(C_6H_5O_4S)_2$ Cu + 10 aqu. Es geht dabei in ein gelbes Pulver über. Erst bei 210° gibt es den Rest des Kristallwassers her. Gleichzeitig damit scheint auch eine Zersetzung des Salzes verbunden zu sein; denn ich konnte keine Gewichtskonstanz erreichen. Es verwandelt sich in ein braunes Pulver. 0,1963 gr geben bei ½stündigem Erhitzen bei 210° 0,0594 gr Wasser her.

Berechnet	Gefunden:
30,51 % Wasser	30,26 % Wasser

Darstellung des Anilides und des Benzoylderivates der Amidophenolsulfosäure III.

J. Post[1]) wollte feststellen, ob die durch Sulfurierung von p-Amidophenol erhaltene Amidophenolsulfosäure identisch

[1]) A. 205, 52; B. 13, 617.

sei mit der durch Reduktion von 4-Nitrophenol-2-Sulfosäure erhaltenen, und ebenso, ob die durch Sulfurierung von o-Amidophenol erhaltene Säure die gleiche sei wie die, welche entsteht, wenn man 2-Nitrophenol-4-Sulfosäure reduziert. Nachdem Löslichkeitsbestimmungen und die Herstellung von Bromsubstitutionsprodukten kein befriedigendes Resultat gaben, wandte er sich der Darstellung der Anilide und Benzoylderivate dieser Säuren zu, welche auch zum Ziele führte. Nur das Bariumsalz des Benzoylderivates der aus o-Amidophenol erhaltenen Säure schien sich etwas zu zersetzen. Von der Amidophenolsulfosäure III suchte ich ebenfalls das Anilid und Benzoylderivat zu gewinnen.

Darstellung des Anilides: 5 gr fein pulverisiertes Natriumsalz werden mit 8 gr Phosphorpentachlorid in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kölbchen gelinde auf dem Sandbade erhitzt. Sofort tritt eine starke Salzsäureentwicklung auf. Nach einigen Stunden war die Reaktion beendet, und es hatte sich ein braunes Öl gebildet, welches beim Erkalten erstarrte. Das so erhaltene Chlorid wurde mit 3 gr Anilin versetzt. Unter starkem Erhitzen entstand ein fester violett aussehender Körper, der zur Entfernung des anhaftenden Anilins mit wenig verdünnter Salzsäure behandelt und dann in Alkohol gelöst wurde. Aus der alkoholischen Lösung fällt nach dem Verdünnen mit Wasser ein violetter, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde.

Um zu sehen, ob sich auch wirklich ein Anilid gebildet hatte, verseifte ich den erhaltenen Körper mit Natronlauge, destillierte mit Wasserdampf und setzte dem Destillat Chlorkalklösung zu. Ich konnte jedoch kein Anilin nachweisen.

Was dieser violette Körper eigentlich ist, untersuchte ich nicht näher, da er beim Versuch, ihn umzukristallisieren, sich in der Hitze immer zu harzigen Klumpen zusammenballte.

Darstellung des Benzoylderivates: In einem mit einer Steigröhre versehenen Kölbchen werden 10 gr

reine Amidophenolsulfosäure mit 7 gr Benzoylchlorid mehrere Tage lang unter häufigem Umschütteln auf dem Wassserbade erwärmt. Die anfangs starke Salzsäureentwicklung läßt allmählich nach und die Masse wird dickflüssiger. Zum Schlusse erwärmt man noch einige Zeit gelinde auf dem Sandbade. Es hatte sich eine graue amorphe Masse gebildet, die so fest an den Wandungen des Kölbchens haftete, daß dasselbe zertrümmert werden mußte. Der entstandene Körper wird pulverisiert, mit Wasser aufgenommen und von Ungelöstem abfiltriert.

Schon nach kurzem Eindampfen des Filtrates scheiden sich kleine gelblich weiße Kristalle aus, die abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert wurden. Auf diese Weise bekam ich schöne weiße Nadeln, die sich ihrer Kristallform und ihrem Aussehen nach als unveränderte Amidophenolsulfosäure III erwiesen. Ferner deuten die Schwerlöslichkeit in Wasser und die rote Färbung der wässerigen Lösung beim Zusatz von Eisenchlorid auf Säure III hin.

Das Filtrat wird mit Natriumkarbonat genau neutralisiert und bis zur beginnenden Kristallisation auf dem Wasserbade eingedampft. Die beim Erkalten abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, bei 105° getrocknet und zur Analyse gebracht. Infolge der geringen Ausbeute und der großen Löslichkeit in Wasser war ein Umkristallisieren unmöglich. 0,0945 gr Substanz gaben 3,3 ccm Stickstoff bei 19° und 714 mm

Berechnet $C_{13}H_{10}O_5NSNa$	Gefunden
4,44 % N	3,78 % N

Die Analyse zeigt wohl sicher an, daß der erhaltene Körper das Natriumsalz des Benzoylderivates der Säure III ist.

Mit absoluter Sicherheit konnte ich es jedoch nicht feststellen, da ich den Körper nicht in analysenreiner Form bekommen konnte und der Mangel an Ausgangsmaterial eine nochmalige Darstellung nicht ermöglichte.

Er bildet ein gelbes Pulver, das, wie unter dem Mikroskop ersichtlich ist, aus kleinen Nadeln besteht. In Wasser ist es sehr leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich. Auf Zusatz von Bariumchloridlösung zu der wässrigen Lösung

entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Eine Strontiumsalzlösung erzeugt ebenfalls einen weißen Niederschlag, der in ganz verdünnten Lösungen sich erst nach einiger Zeit abscheidet. Lösliche Kalziumsalze dagegen geben selbst bei längerem Stehen keinen Niederschlag. Mit Eisenchlorid tritt keine Reaktion ein zum Unterschied von dem Ausgangsmaterial.

Alle diese Reaktionen bestätigen, nachdem sie auch die von J. Post dargestellten Salze der Benzoylderivate von Säure I und II zeigen, das Resultat der Analyse.

Ueber den in Wasser unlöslichen Rückstand wird Wasserdampf geleitet, bis keine Benzoësäure mehr übergeht. Zurück bleibt ein in heissem Wasser unlöslicher zu einem harzigen Knollen zusammengeballter Körper. Nach dem Abfiltrieren kristallisieren beim Erkalten kurze, prismatische Kristalle aus. Die Schwerlöslichkeit in Wasser und die Rotfärbung mit Eisenchlorid zeigen, daß es unveränderte Säure III ist.

Darstellung von Farbstoffen aus Amidophenolsulfosäure III.

Diazotiertes Anilin + Amidophenolsulfosäure III.

a) in sodaalkalischer Lösung: 9,3 gr Anilin werden mit 9,7 gr konzentrierter Salzsäure (spez. G. 1,19) zur Lösung gebracht unter Zusatz von Wasser und mit 8 gr Natriumnitrit in üblicher Weise diazotiert.

Die Diazobenzolchloridlösung läßt man in eine auf 0^0 abgekühlte wässrige Lösung von 22 gr amidophenolsulfosaurem Natrium und 7 gr kalzinierter Soda langsam einlaufen. Nach mehrstündigem Stehen wird bis zum Sieden erwärmt und abfiltriert. Es bleibt nur eine geringe Menge unlöslichen Rückstandes. Beim Erkalten kristallisiert der Farbstoff in roten, glänzenden Blättchen aus.

Er wird abgesaugt und bildet beim nachherigen Trocknen ein orangegelbes Pulver, das sich leicht in heißem, schwer

in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe löst. In Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung entsteht ein zinnoberroter Niederschlag; Natronlauge verändert ihre Farbe nicht. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird der Farbstoff mit orangeroter Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein zinnoberroter Niederschlag aus.

Wolle wird in saurem Bade gelb gefärbt.

Von 22 gr angewandtem amidophenolsulfosaurem Natrium erhielt ich 28 gr Farbstoff.

Zu einer Natriumbestimmung kristallisiert man einen Teil aus Wasser um, wäscht mit Wasser solange nach, bis sich kein Chlor mehr im Waschwasser nachweisen läßt und trocknet bei 105°.

0,3147 gr Substanz gaben 0,068 gr Na_2SO_4 (= 0,0220 gr Na) $C_{12}H_{10}O_4N_3SNa$.

Berechnet	Gefunden
7,27 % Na	7,00 % Na

b) In ätzalkalischer Lösung: aus 4,6 gr Anilin wird mit 9,6 gr konzentrierter Salzsäure und 4 gr Natriumnitrit die Diazobenzolchloridlösung hergestellt.

Diese läßt man in eine wässrige Lösung von 11 gr amidophenolsulfonsaurem Natrium und 6 gr Aetznatrium einlaufen. Nach längerem Stehen wird erwärmt und abfiltriert. Der auskristallisierte Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Waschwasser und bei 105° getrocknet. Die Ausbeute betrug 14 gr Farbstoff.

Eine Natriumbestimmung ergab:

0,2238 gr Substanz gaben 0,0494 gr Na_2SO_4 (= 0,016 gr Na) $C_{12}H_{10}O_4N_3SNa$

Berechnet	Gefunden
7,27 % Na	7,30 % Na

Der in aetzalkalischer Lösung hergestellte Farbstoff enthält also nicht, wie man vermuten könnte und es der aus diazoziertem Anilin und Amidophenolsulfosäure IV dar-

gestellte Farbstoff[1]) auch tatsächlich zeigt, 2 Atome Natrium sondern nur 1 Atom.

c) In essigsaurer Lösung: Der Farbstoff wird wie in sodaalkalischer Lösung dargestellt, nur verwendet man anstatt der kalzinierten Soda kristallisiertes, essigsaures Natrium. Nach dem Erwärmen und Abfiltrieren des erhaltenen Farbstoffes zeigte es sich, daß erhebliche Mengen unlöslicher Nebenprodukte entstanden sind, während dies in alkalischer Lösung nicht oder nur in sehr geringem Maße der Fall ist. Die Ausbeute ist dementsprechend auch eine geringere. 22 gr amidophenolsulfosaures Natrium gaben 22 gr Farbstoff.

d) In salzsaurer Lösung: Hier tritt die Farbstoffbildung nur in sehr geringem Maße ein. Beim Erwärmen machte sich ein starker Phenolgeruch bemerkbar infolge Zersetzung des Diazobenzolchlorides, das mit Amidophenolsulfosäure III nicht gekuppelt hatte. Von 11 gr Amidophenolsulfosäure III erhielt ich 1 gr Farbstoff.

Diazotiertes β-Naphtylamin + Amidophenolsulfosäure III.

a) In sodaalkalischer Lösung: 7 gr β-Naphtylamin wurden mit 11 gr konzentrierter Salzsäure in heißem Wasser zur Lösung gebracht und um das β-Naphtylamin in möglichst fein verteilter Form zu erhalten unter Rühren rasch abgekühlt und mit 4 gr Natriumnitrit diazotiert.

Das Diazonaphtylchlorid läßt man in eine wässrige Lösung von 11 gr amidophenolsulfosaurem Natrium und 7 gr kalzinierter Soda unter Rühren einlaufen. Nach mehrstündigem Stehen erwärmt man und filtriert von Ungelöstem ab. Der Farbstoff kristallisiert aus und bildet nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein orangerotes Pulver.

In heißem Wasser löst sich dasselbe leicht mit orangeroter Farbe, schwieriger aber in kaltem Wasser. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen braunroten Niederschlag; auf Zusatz von Natronlauge tritt keine Veränderung ein. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter

[1]) Koopmann, Diss. München 1911.

Farbe; auf Zusatz von Wasser verschwindet die violette Färbung und es entsteht ein braunroter Niederschlag. In Alkohol ist es unlöslich. 11 gr amidophenolsulfosaures Natrium lieferten 6 gr Farbstoff.

b) In aetzalkalischer Lösung: Zur Herstellung des Diazonaphtylchlorides wurden 3,5 gr β-Naphtylamin, 4,8 gr konzentrierter Salzsäure und 2 gr Natriumnitrit verwendet. Im Uebrigen verfuhr man wie oben und ließ es dann in eine wässrige Lösung von 5,5 gr amidophenolsulfosaurem Natrium und 3 gr Aetznatron einlaufen. Nach dem Erwärmen und Abfiltrieren kristallisiert der Farbstoff aus. Ich trocknete ihn bei 105° und machte eine Natriumbestimmung.

0,1618 gr Substanz gaben 0,0529 gr Na_2SO_4 (= 0,0171 gr Na)
= 10,59 % Na

0,1206 gr Substanz gaben 0,0341 gr AgCl (= 0,0055 gr Na)
= 4,53 % Na

$C_{16}H_{12}O_4SN_3Na$

Berechnet	Gefunden
6,3 % Na	10,59 — 4,53 = 6,03 % Na.

Der Farbstoff enthält analog dem Anilinfarbstoff in aetzalkalischer Lösung gekuppelt nur ein Atom Natrium.

c) In essigsaurer Lösung: Der Farbstoff wird wie oben hergestellt, nur verwendet man anstatt Soda oder Aetznatron essigsaures Natrium. Als ich die Lösung erwärmen wollte, bekam ich nur eine braune, in Wasser unlösliche schmierige Masse. Es war also keine Farbstoffbildung eingetreten.

Diese Versuche zeigen, daß Amidophenolsulfosäure III mit diazotiertem Anilin und β-Naphtylamin und was auch angenommen werden darf, mit anderen diazotierten Aminen am besten in sodaalkalischer Lösung kuppelt, während in essigsaurer oder salzsaurer Lösung eine Farbstoffbildung überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Maße eintritt. Es ist in dem D. R. P. 71229[1]) angegeben, daß diazotiertes Anilin und β-Naphtylamin nebst anderen diazotierten Aminen, die näher aufgeführt sind, mit Amidophenolsulfosäure III

[1]) Vergl. Friedländer III, 645.

in sodaalkalischer, aetzalkalischer, essigsaurer und salzsaurer Lösung gekuppelt Farbstoffe liefern, was mit meinem Resultat nicht übereinstimmen würde. Bemerkenswert ist, daß die Farbstoffe in aetzalkalischer Lösung gekuppelt nur ein Atom Natrium enthalten, das an die Sulfogruppe gebunden ist. Es dürfte dies wahrscheinlich von der Stellung der Hydroxyl- zur Sulfogruppe herrühren, die sich bei Säure III in p-Stellung befindet, während bei Säure IV, deren Farbstoffe wie schon erwähnt, in aetzalkalischer Lösung gekuppelt 2 Atomen Natrium enthalten, die beiden Gruppen in o-Stellung zu einander stehen.

Diazotierte Sulfanilsäure + Amidophenolsulfosäure III.

8,7 gr wasserfreie Sulfanilsäure werden mit 7,2 gr kristallisierter Soda in 250 ccm Wasser gelöst und auf 10^0 abgekühlt. Nach dem Zusatz von 12,5 gr konzentrierter Salzsäure läßt man 4 gr Natriumnitrit gelöst in 35 ccm Wasser langsam zutropfen und erhält so eine klare Lösung der Diazobenzolsulfosäure.

Diese läßt man in eine wässrige auf 0^0 abgekühlte Lösung von 11 gr amidophenolsulfosaurem Natrium und 4 gr calcinierter Soda einlaufen. Nach längerem Stehen erhitzt man bis zum Sieden und filtriert ab. Der Farbstoff wird mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgesalzen, abgenutscht und getrocknet.

Er bildet ein bordeauxrotes Pulver, das sich mit orangeroter Farbe leicht in Wasser löst. Auf Zusatz von Salzsäure und Natronlauge zu der Lösung schlägt die Farbe in dunkelrot um. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit dunkelroter Farbe, die sich auch beim Verdünnen mit Wasser nicht ändert. In Alkohol ist der Farbstoff unlöslich.

Wolle wird in saurem Bade orangegelb gefärbt.

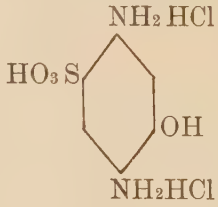
Konstitution der Farbstoffe mit Amidophenolsulfosäure III als Komponente.

Bei der Kupplung von Diazokörpern mit Phenolen und

Aminen besteht die Gesetzmäßigkeit, daß die Diazogruppe zu einer vorhandenen OH- oder NH_2-Gruppe in Parastellung tritt. Ist diese besetzt, so findet der Eintritt in der Orthostellung statt. Sind sowohl die Para- als die Orthostellung besetzt, so wird entweder die in der Parastellung befindliche Gruppe verdrängt oder es bildet sich — was meist der Fall ist — überhaupt kein Farbstoff. Es ist nun die Möglichkeit vorhanden, daß die im Kern befindliche Sulfogruppe irgendwelchen Einfluß bei der Kupplung ausübt. Noch mehr aber veranlaßte mich der Umstand, daß sich die aus der Amidophenolsulfosäure III dargestellten Farbstoffe nicht weiter diazotieren lassen, was mit den allgemeinen Regeln nicht übereinstimmen würde, ihre genaue Konstitution zu ermitteln.

Reduktion des Anilinfarbstoffes.

20 gr Anilinfarbstoff werden in der gerade ausreichenden Menge siedenden Wassers (ungefähr 180 ccm) gelöst und mit 120 ccm Wittscher Lösung[1]) versetzt. Der Farbstoff wird sofort reduziert. Nach dem Abfiltrieren scheiden sich weiße, glänzende, nadelförmige Kristalle aus, welche, wie die folgenden Versuche zeigen werden, das Chlorhydrat der Oxy-p-Phenylendiaminsulfosäure sind.



Diese werden abgesaugt, mit 20%iger Salzsäure nachgewaschen, zum Schlusse mit Alkohol behandelt und bei

[1]) Ber. 21, 3468. N. O. Witt verwendet zur Reduktion von Azofarbstoffen auf 1 gr derselben 2 gr Zinnchlorür. Dieses Mengenverhältnis verhindert eine Ausscheidung von schwerlöslichen Zinndoppelsalzen. Die Lösung stellt man her, indem man auf je 100 ccm chemisch reiner Salzsäure 40 gr Zinnchlorür nimmt. 6 ccm einer solchen Lösung entsprechen dann ungefähr 2 gr Zinnchlorür.

etwa 50° getrocknet. Von 20 gr Farbstoff erhielt ich 14 gr des neuen Körpers.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

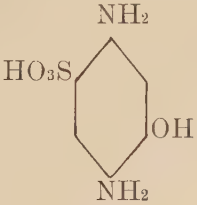
I. 0,1376 gr Substanz gaben 13,4 ccm Stickstoff bei 23° und 720 mm.

II. 0,1889 gr Substanz gaben 17,8 ccm Stickstoff bei 21° und 720 mm.

$C_6H_{10}O_4N_2SCl_2$

Berechnet	Gefunden
10,11 % N	I. 9,99 % N
	II. 10,19 % N

Die Kristalle sind in heißer 20 %iger Salzsäure löslich und können daraus umkristallisiert werden. In Alkohol und kaltem Wasser sind sie unlöslich, in heißem Wasser sehr wenig. Beim Liegen an der Luft namentlich in feuchter erleiden sie eine Zersetzung und die weiße Farbe geht in violettgrau über. Mit Wasser versetzt spalten sie Salzsäure ab und gehen über in Oxy-p-Phenylendiaminsulfosäure.



Diese bildet ebenfalls weiße, nadelförmige Kristalle, die noch viel leichter zersetzlich sind als ihr Chlorhydrat. In Alkohol, Aether und kaltem Wasser ist sie unlöslich. Dagegen löst sie sich in kochendem Wasser mit schön roter Farbe, die wahrscheinlich von Zersetzungsprodukten der Oxy-p-phenylendiaminsulfosäure herrührt.

Um eine Stickstoffbestimmung zu machen, brachte ich das Chlorhydrat der Oxy-p-Phenylendiaminsulfosäure in viel Wasser, filtrierte ab und spülte, da infolge der leichten Zersetzlichkeit ein rasches Trocknen notwendig war, mit Alkohol nach, bis keine Reaktion auf Chlor mehr eintrat. Nach dem Trocknen bei nicht zu hoher Temperatur brachte ich den Körper sofort zur Analyse.

0,0943 gr Substanz gaben 12,2 ccm Stickstoff bei 19° und 715 mm

$C_6H_8O_4N_2S$

Berechnet	Gefunden
13,72% N	13,99% N

Im Folgenden soll nachgewiesen werden, wie in dem erhaltenen Körper die Stellung der beiden Amidogruppen zu einander ist.

Durch Kochen des bei der Reduktion des Anilinfarbstoffes erhaltenen Körpers mit Phenanthrenchinon in alkoholischer Lösung trat die für o-Diamine charakteristische Chinoxalinbildung nicht ein, sodaß die Kupplung in o-Stellung nicht stattgefunden haben konnte.

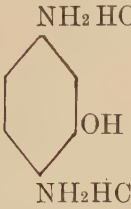
Die Annahme, daß die beiden Amidogruppen sich in p-Stellung befinden, liegt wohl am nächsten. Um dies auch sicher zu beweisen, führte ich den Körper in das von Kehrmann und Betsch[1]) beschriebene Triacetylderivat des Oxy-p-Phenylendiamins einen gut kristallisierenden Körper über.

Abspaltung der Sulfogruppe.

10 gr des Reduktionsproduktes werden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 3—4 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Da ich diese Operation sehr oft vornehmen mußte und die aufsteigenden Salzsäuredämpfe beim Zuschmelzen des Rohres eine Entglasung desselben herbeiführten, sodaß das Rohr den Druck nicht auszuhalten vermochte, gab ich einen mit Ammoniumkarbonatlösung getränkten Glaswollpfropfen in das Rohr, wodurch die lästige Wirkung der Salzsäuredämpfe beseitigt wurde. Mit der Abspaltung der Sulfogruppe durch Salzsäure ist eine teilweise Verkohlung verbunden. Der entstandene Körper wird abfiltriert und mit 20%iger Salzsäure nachgewaschen. Im Filtrat konnte mittels Bariumchloridlösung Schwefelsäure nachgewiesen werden, sodaß tatsächlich eine Abspaltung der Sulfogruppe stattgefunden hatte. Das erhaltene Produkt ist schwer in konzentrierter Salzsäure löslich, leicht in Wasser unter Violett-

[1]) B. XXX. 2098.

färbung. Es dürfte identisch sein mit dem von Kehrmann und Betsch[1]) erhaltenen Chlorhydrat des Oxy-p-Phenylendiamins.



Die geringe Ausbeute und die leichte Oxydierbarkeit, woher auch die Violettfärbung der wässrigen Lösung rührt, erschwerten eine Reindarstellung sehr und so führte ich es in das schön krystallisierende Triacetylderivat über. Von 10 gr angewandter Substanz erhielt ich 5 gr Rohprodukt.

Acetylierung.

Ein Molekül des erhaltenen Chlorhydrates von Oxy-p-Phenylendiamin werden mit 2 Molekülen entwässertem Natriumacetat vermengt und soviel Essigsäureanhydrid zugesetzt, daß sich beim Umschütteln ein dünner Brei bildet. Es wird zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit der fünffachen Menge Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich ein weißer Körper aus. Nach dem Abfiltrieren wird unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 234° werden getrocknet und zur Analyse gebracht. Von 5 gr angewandtem Rohprodukt bekam ich 1 gr des Triacetylderivates.

I. 0,1554 gr Substanz gaben 16,4 ccm Stickstoff bei 24° und 715 mm

II. 0,0827 gr Substanz gaben 8,5 ccm Stickstoff bei 18° und 722 mm

$C_{12}H_{14}N_2O_4$

Berechnet	Gefunden
11,20% N	I. 11,22% N
	II. 11,26% N

[1]) B. XXX, 2098.

Analyse sowohl als Schmelzpunkt zeigen, daß der erhaltene Körper in der Tat das Triacetylderivat des Oxy-p-Phenylendiamins ist.

Der Farbstoff hat demnach in p-Stellung zur Amidogruppe gekuppelt.

Ebenso wurden der in aetzalkalischer und essigsaurer Lösung gekuppelte Anilinfarbstoff und der Farbstoff aus diazotiertem β-Naphtylamin + Amidophenolsulfosäure III der Reduktion unterworfen und in das bei 234° schmelzende Triacetylderivat übergeführt.

Bei der Reduktion des Naphtalinfarbstoffes schied sich gleichmäßig mit dem Chlorhydrat der Oxy-p-Phenylendiaminsulfosäure auch Naphtalin aus, das durch Ausschütteln mit Aether entfernt wurde.

Ob die Amidophenolsulfosäure III mit diazotiertem Anilin in sodaalkalischer, aetzalkalischer oder essigsaurer Lösung oder ob sie mit anderen Komponenten wie diazotiertem β-Naphtylamin gekuppelt wird, die Kupplung tritt, wie die vorhergehenden Versuche zeigen, immer in Parastellung zur Amidogruppe ein.

Nach den allgemeinen Grundsätzen lassen sich alle Azofarbstoffe, deren Amidogruppe in p-Stellung zur Azogruppe steht, weiter diazotieren, während die in o-Stellung zur Azogruppe befindliche Amidogruppe meist nicht diazotierbar ist. Versuche, die Farbstoffe

Amidophenolsulfosäure III + diazotiertes Anilin-
» » + » β-Naphtylamin
» » + » Sulfanilsäure

weiter zu diazotieren, d. h. die Amidophenolsulfosäure III als mittelständige Komponente zu verwenden, blieben erfolglos, während dieselben aus Amidophenolsulfosäure IV dargestellten Farbstoffe, deren Amidogruppe in o-Stellung zur Azogruppe steht, sich nach den Arbeiten von Koopmann[1]) über Säure IV weiter diazotieren lassen. Es dürften also die Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]), denen

[1]) Diss. München 1911.

[2]) D.R.P. 119829; vergl. Friedl. VI, 899.

zufolge die Amidophenolsulfosäure III als mittelständige Komponente bei sekundären Disazofarbstoffen in Verwendung kommt, auf einer Verwechslung der Säure III mit IV beruhen, da damals die Konstitution dieser Säuren noch nicht aufgeklärt war.

Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen aus Amidophenolsulfosäure III.

Die mit Säure III gekuppelten Farbstoffe haben infolge der in o-Stellung zur Azogruppe stehenden Hydroxylgruppe die Fähigkeit, Beizenfarbstoffe zu liefern. Aber auch die Farbstoffe aus diazotierter Säure III mit Komponenten, die eine Hydroxyl- oder Karboxylgruppe enthalten, besitzen diese Fähigkeit.

Amidophenolsulfosaures Natrium + diazotiertes p-Amidophenol.

6 gr p-Amidophenol werden mit 10 gr konzentrierter Salzsäure versetzt und mit 4 gr Natriumnitrit in üblicher Weise diazotiert.

Das Diazophenolchlorid läßt man in eine wässerige Lösung von 10 gr amidophenolsulfosaurem Natrium und 4 gr calcinierter Soda fließen. Nach längerem Stehen wird erwärmt, filtriert und der Farbstoff mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgesalzen.

Nach dem Trocknen stellt er ein schwarzes Pulver dar, das sich leicht in kaltem Wasser mit brauner Farbe löst. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein braunroter Niederschlag; Natronlauge verändert ihre Farbe nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit bordeauxroter Farbe; mit Wasser verdünnt, fällt ein braunroter Niederschlag aus. In Alkohol ist der Farbstoff unlöslich. Die Ausbeute betrug 3 gr.

Diazotierte Säure III + β-Naphtol.

5,3 gr Amidophenolsulfosaures Natrium werden unter Zusatz von 7 gr konzentrierter Salzsäure mit 2 gr Natriumnitrit diazotiert.

Die Diazoverbindung läßt man in eine wässerige Suspension von 3,6 gr β-Naphtol, der man 3 gr kalzinierte Soda zusetzt, unter gutem Umrühren einfließen. Nach mehrstündigem Stehen erwärmt man und filtriert ab. Der Farbstoff wird mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgesalzen. Die Ausbeute ist 4 gr.

Er bildet ein rotes Pulver, das sich leicht in Wasser mit orangeroter Farbe löst. Mit Salzsäure entsteht ein violettroter Niederschlag; Natronlauge färbt die wässerige Lösung rot. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit carminroter Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt ein violettroter Niederschlag aus. In Alkohol ist er unlöslich.

Mit diesen beiden Farbstoffen färbte ich Wolle in saurem Bade (3% Schwefelsäure) unter Zusatz von kristallisiertem Glaubersalz (15%) mit einer einprozentigen Farbstofflösung. Die gefärbte Wolle behandelte ich mit einer dreiprozentigen Kaliumbichromat- und einer dreiprozentigen Chromfluoridlösung. Während das Beizen mit Kaliumbichromat eine Veränderung der Farbe herbeiführte, ist die Einwirkung von Chromfluorid kaum zu merken. Namentlich ist der Einfluß des Kaliumbichromates beim ersten Farbstoff sehr deutlich zu sehen; es dürfte dies vielleicht seine Ursache darin haben, daß dasselbe auf die vorhandene Amidogruppe oxydierend einwirkt.

Farbstoff aus				
Diazoverbindung	kombiniert mit	Färbung auf Wolle	mit 3 % Chromfluorid gebeizt	mit 3% Kaliumbichromat gebeizt
Säure III	diazotiertes p-Amidophenol	orangebraun	orangebraun	hellbraun
β-Naphtol	diazotierte Säure III	hellorange	orange	dunkelorange

Zusammenfassung.

Beim Verkochen der Diazoverbindung der Säure III mit Alkohol erhielt ich die von G. Schultz erhaltene Oxaethylresorcinsulfosäure, die ich mittels Analyse als solche sicher nachwies. Es gelang mir, neben dieser Säure noch zwei weitere Körper im Reaktionsprodukte zu isolieren, nämlich die Diaethylresorcin- und die Resorcinsulfosäure.

Bei der Verkochung der Diazoverbindung der Säure III in Gegenwart von Kupferpulver schlug ich einen anderen Weg als André ein, um zu dem p-phenolsulfosauren Kupfer zu gelangen. Das Salz verliert nicht, wie André angibt, sein sämtliches Kristallwasser bei 105°, sondern gibt bei 105° $8^1/_2$ Moleküle Kristallwasser ab und den Rest von $1^1/_2$ Molekülen bei 210°.

Ein Versuch, das Anilid der Säure III zu gewinnen, blieb erfolglos, da sich der gebildete Körper wahrscheinlich infolge von Oxydation zersetzte.

Dagegen gelang es mir, das Natriumsalz des Benzoylderivates der Säure III darzustellen.

Die Farbstoffe aus Säure III mit diazotierten Aminen kuppeln nach meinen Untersuchungen am besten in alkalischer, zum Teil in essigsaurer, aber nur in ganz geringem Maße in salzsaurer Lösung.

Die Kupplung tritt, ob sie nun in alkalischer oder saurer Lösung stattfindet, in p-Stellung zur Amidogruppe der Säure III.

Trotz der p-Stellung der Amidogruppe zur Azogruppe lassen sich diese Farbstoffe nicht weiter diazotieren.

Endlich stellte ich noch Farbstoffe her, sowohl aus Säure III + diazotiertem Amin, als auch aus diazotierter Säure III + Phenol, deren Färbungen auf Wolle mit Kaliumbichromat und Chromfluorid behandelt wurden.

II. Teil.

Amidophenolsulfosäure II.

Als J. Post[1]) Derivate der Säuren I und II darstellte, versuchte er mit Hilfe der Diazoreaktion die Amidogruppe durch Jod zu ersetzen. Er behandelte die Diazoverbindungen dieser Säuren behufs Überführung in eine Jodphenolsulfosäure mit Jodwasserstoffsäure. Auf diese Weise kam er jedoch nicht zu der gewünschten Jodphenolsulfosäure, sondern die Diazogruppe wurde zur Amidogruppe reduziert und so gab er die Versuche in dieser Richtung auf.

Mit Hilfe der erst später entdeckten Sandmeyer'schen Reaktion versuchte ich zu einer Chlorphenolsulfosäure zu gelangen.

Darstellung der Diazoverbindung der Säure II.

20 gr Amidophenolsulfosäure II werden, da sie in Wasser schwer löslich ist, behufs besserer Diazotierung fein pulverisiert, mit 20 gr konzentrierter Salzsäure versetzt und unter gutem Rühren mit einer wässerigen Lösung von 8 gr Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoverbindung erhält man als grünlich-gelbes Pulver, das sich in Wasser ebenfalls mit grünlicher Farbe löst. Es wird abfiltriert und auf dem Tonteller getrocknet. Die Diazoverbindung ist ebenso beständig wie die der Säure III.

Darstellung der Monochlorphenolsulfosäure.

20 gr der erhaltenen Diazoverbindung werden mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und allmählich in eine auf 70° erwärmte Lösung von 8 gr Kupferchlorür

[1]) A. 205. 52.

in konzentrierter Salzsäure eingetragen. Sofort tritt eine lebhafte Reaktion ein, bei welcher Stickstoff frei wird. Nachdem man noch einige Zeit zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt hat, wird abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Ein Teil des Kupferchlorürs fällt aus und wird nach längerem Stehen abfiltriert. Die Salzsäure wird durch Eindampfen verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, erwärmt, das gelöste Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und abfiltriert. Es wird nochmals eingedampft, bis die Salzsäure vertrieben ist und dann mit Wasser aufgenommen. Sollte noch nicht alles Kupfer entfernt sein, so wird abermals Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Nach dem Abdampfen bleibt die freie o-Chlorphenol-p-Sulfosäure als mit Kristallen vermischter dicker Syrup zurück, der sich leicht in Wasser mit grüner Farbe löst. Zur besseren Bestimmung führte ich sie in ihr Kaliumsalz über, indem ich mit kalzinierter Pottasche genau neutralisierte. Ein Farbenumschlag von grün in rotbraun zeigt die erreichte Neutralisation an. Nach dem Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation scheiden sich nach längerem Stehen aus der schmierigen Masse — wahrscheinlich Zersetzungsprodukte der o-Chlorphenol-p-Sulfosäure — braune Tafeln aus, die abfiltriert werden. Ich kristallisierte sie zweimal unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser um und analysierte sie.

0,3963 gr Substanz verloren 0,0139 gr Wasser
0,2832 gr Substanz gaben 0,1561 gr Ag Cl.

$C_6H_4O_4SClK + {}^1/_2$ aqu.	Ber.	Gef.
	3,52 % H_2O	3,51 % H_2O
	13,89 % Cl	13,64 % Cl

Sie erweisen sich also als identisch mit der von Krämers durch Sulfonieren von o-Chlorphenol erhaltenen γ-Chlorphenolsulfosäure [1]).

[1]) A. 173. 331.

Im Exsikkator verwittern die Kristalle nicht; in Alkohol ist das Kaliumsalz schwer löslich; mit Eisenchlorid färbt sich die wässerige Lösung violett.

Oxydation der Säure II.

Ähnlich wie G. Schultz und Staeble[1]) durch Oxydation der p-Amidophenolsulfosäure zu einer p-Phenolsulfosäure gelangten, suchte ich durch Oxydation der Säure II eine o-Chinonsulfosäure zu erhalten.

In einem kleinen Filtrierstutzen werden 10 gr Amidophenolsulfosäure II mit 60 gr zehnprozentiger Schwefelsäure versetzt. In dieses Gemisch trägt man allmählich unter Eiskühlung und gutem Umrühren 15 gr frisch bereitetes chlorfreies Bleisuperoxyd ein. Es entsteht eine braune Lösung, die man nach längerem Stehen von unlöslichem Bleisulfat abfiltriert. Die überschüssige Schwefelsäure wird mit Aetzbaryt entfernt und die Lösung eingedampft. Als Rückstand bleibt eine braune Schmiere, die sich weder in Alkohol noch in Aether löst, wohl aber in Wasser. Versuche, mittelst Kristallisation zu einem faßbaren Produkte zu kommen, blieben erfolglos. Bei einer Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht ebenfalls eine braune Lösung, welche beim Eindampfen dieselbe Schmiere gibt. Und so gab ich es auf, eine o-Chinonsulfosäure darzustellen. Möglich ist es, daß eine Ringspaltung eingetreten ist. Auf jeden Fall hat eine Oxydation stattgefunden, denn von dem Ausgangsmaterial war nichts mehr zu finden. Ferner konnte Ammoniak und Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Darstellung von Farbstoffen aus Amidophenolsulfosäure II.

Die diazotierte Säure II gibt mit Aminen, Phenolen, Sulfosäuren u. s. w. gekuppelt, wie die in o-Stellung zur Azogruppe befindliche Hydroxylgruppe vermuten läßt, Beizenfarbstoffe. Im Folgenden stellte ich einige Farbstoffe dar

[1]) I. pr. 69. 334.

und untersuchte die Erscheinungen, die Kaliumbichromat und Chromfluorid beim Nachchromieren hervorrufen. Ferner ließ ich Kaliumbichromat und Chromfluorid auf die Farbstofflösungen einwirken und färbte dann mit diesen Lösungen Wolle.

β-Naphtol + diazotierte Säure II.

10 gr Säure II werden unter Zusatz von 10 gr konzentrierter Salzsäure mit 4 gr Natriumnitrit diazotiert. Das erhaltene Diazosulfophenol läßt man in eine wässerige Suspension von β-Naphtol, der man 4 gr kalzinierte Soda zusetzt, langsam unter gutem Rühren einfließen. Nach mehrstündigem Stehen wird erwärmt und filtriert. Der Farbstoff wird mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgesalzen, abgenutscht und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4 gr.

Er bildet ein violettbraunes Pulver, das sich in Wasser mit orangeroter Farbe löst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ein orangegelber Niederschlag aus. Natronlauge verursacht eine Rotfärbung. In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit violettroter Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein orangegelber Niederschlag. In Alkohol ist er unlöslich.

Amidonaphtoldisulfosäure H + diazotierte Säure II.

Nachdem die bisher dargestellten Farbstoffe der Säure II und III nur Färbungen verschiedener Nuancen von Orange lieferten, suchte ich durch Kupplung mit der H-Säure zu einem blauen oder violetten Farbstoffe zu gelangen.

10 gr Säure II, werden wie oben angegeben, in ihre Diazoverbindung übergeführt.

Diese läßt man in eine wässerige Lösung von 18 gr H-Säure und 5 gr kalzinierter Soda unter Kühlung und gutem Umrühren einfließen. Nach mehreren Stunden wird erwärmt und filtriert. Der Farbstoff wird ausgesalzen, abgenutscht und getrocknet. Die Ausbeute betrug 27 gr.

Er bildet ein dunkelbraunes Pulver, das sich mit rotvioletter Farbe im Wasser löst. Mit Salzsäure entsteht

eine rote Lösung; Natronlauge gibt eine violette Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit rotvioletter Farbe löslich. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein roter Niederschlag. In Alkohol ist er unlöslich.

β-Naphtoldisulfosaures Natrium + diazotierte Säure II.

Mit Hilfe des R-Salzes, das im allgemeinen sowohl mit Benzol- als Naphtalinderivaten rote Farbstoffe liefert, suchte ich einen solchen zu gewinnen.

10 gr Säure II werden wie üblich diazotiert.

Die Diazoverbindung läßt man in eine wässerige Lösung von 18 gr R-Salz und 5 gr kalzinierter Soda unter Kühlung und Umrühren langsam einlaufen. Nach längerem Stehen wird erwärmt und filtriert. Der beim Erkalten auskristallisierende Farbstoff wird abgenutscht und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 14 gr.

Er wird als schwarzes Pulver erhalten, das sich mit einem violettstichigen Rot in Wasser löst. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht eine hellrote Lösung; Natronlauge gibt Rotfärbung. In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit roter Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser unverändert bleibt. In Alkohol ist er unlöslich.

Färbung von Wolle.

Mit den drei dargestellten Farbstoffen färbte ich Wolle in saurem Bade. 5 gr Wolle werden mit 3% Schwefelsäure unter Zusatz von 15% Glaubersalz und Wasser auf 50° erwärmt. Dazu werden 50 ccm einer 0,1prozentigen Farbstofflösung gegeben und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die so gefärbte Wolle wird mit 3% Kaliumbichromat und 3% Chromfluorid gebeizt. Der Einfachheit halber stellte ich die erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammen.

Farbstoff aus				
Diazoverbindung	kombiniert mit	Färbung auf Wolle	mit 3 % Chromfluorid gebeizt	mit 3% Kaliumbichromat gebeizt
Amidophenolsulfosäure II.	β-Naphtol	ziegelrot	rotbraun	hellbraun
	R-Salz	zinnoberrot	carminrot	violettrot
	H-Säure	rotviolett	violett	blaugrün

An den Farbenveränderungen, die durch das Beizen hervorgerufen wurden, ist deutlich zu sehen, daß die mit diazotierter Säure II hergestellten Farbstoffe Beizenfarbstoffe sind. Auch die Natur des Beizmittels spielt eine Rolle. Kaliumbichromat wirkt viel stärker ein und namentlich auf den mit H-Säure hergestellten Farbstoff, der eine freie Amidogruppe enthält. Es dürfte dies wohl von der oxydierenden Wirkung des Kaliumbichromates herrühren. Das neutrale Chromfluorid dagegen erzeugt zwar dunklere Nuancen, aber bringt nicht diese starken Veränderungen, wie sie Kaliumbichromat zeigt, hervor.

Die oxydierende Wirkung des Kaliumbichromates konnte ich noch besser zeigen, indem ich die einprozentigen Farbstofflösungen der Farbstoffe

H-Säure + diazotierte Säure II
R-Salz + diazotierte Säure II

unter Zusatz von 3 % Schwefelsäure und 15 % kristallisiertem Glaubersalz mit 3 % Kaliumbichromat und 3 % Chromfluorid eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzte und nun die Wolle in das Farbbad einführte.

Während das Chromfluorid einen Farblack bildete, der Wolle schön anfärbte, wurde durch das Kaliumbichromat der Farbstoff fast gänzlich zerstört, sodaß man kaum mehr von einer Färbung sprechen kann.

Farbstoff aus		1%ige Farbstofflösung	
Diazoverbindung	kombiniert mit	behandelt mit 3% Chromfluorid und nachheriges Färben auf Wolle	behandelt mit 3% Kaliumbichromat und nachheriges Färben auf Wolle
Amidophenolsulfosäure II.	H-Säure	blauviolett	Farbstoff zerstört
	R-Salz	rotviolett	Farbstoff zerstört

Mittelst Chromalaun versuchte ich einen Farblack herzustellen, der ein vorheriges Beizen der Wolle oder ein Nachchromieren der gefärbten Wolle erspart.

Je 2 gr der Farbstoffe aus

H-Säure + diazotierte Säure II

R-Salz + diazotierte Säure II

werden mit 3 gr Chromalaun unter Zusatz von Schwefelsäure in einer wässerigen Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert aus der mit Chromalaun gekochten Farbstofflösung von H-Säure + diazotierte Säure II ein Körper aus, der beim Trocknen ein dunkelrotes Pulver bildet, das sich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser mit einem violettstichigen Rot löst und sich gegen Salzsäure, Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure wie der reine Farbstoff verhält.

Um zu sehen, ob der Körper Chrom enthält, veraschte ich ihn und machte eine Schmelze mit Salpeter und Soda.

Nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser und Ansäuren derselben mit Essigsäure entsteht auf Zusatz von essigsaurem Blei ein gelber Niederschlag von Bleichromat. Der Körper enthält somit Chrom gebunden.

Aus der mit Chromalaun gekochten Farbstofflösung von R-Salz + diazotierte Säure II erhielt ich ebenfalls durch Aussalzen einen Farbstoff, der nach dem Trocknen ein violettes Pulver bildet, das sich mit roter Farbe leicht in Wasser löst und mit Salzsäure, Natronlauge und konzen-

trierter Schwefelsäure die Reaktionen des reinen Farbstoffes zeigt. Eine Schmelze mit Soda und Salpeter gibt (nach dem Ansäuren mit Essigsäure) mit essigsaurem Blei ebenfalls einen Niederschlag von Bleichromat.

Es hatte sich also in beiden Fällen ein Chromlack gebildet. Eine Färbung der Wolle in saurem Bade mit demselben bestätigte dies.

Chromlack aus		
Diazoverbindung	kombiniert mit	Färbung auf Wolle
Amidophenolsulfosäure II.	R-Salz	carminrot
	H-Säure	violett

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaktion kam ich über die Diazoverbindung der Säure II zu einer Monochlorphenolsulfosäure, die J. Post vergebens zu erhalten suchte.

Durch Oxydation der Säure II mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, ferner mit Kaliumpermanganat gelang es mir nicht, zu der gewünschten o-Chinonsulfosäure zu gelangen. Es trat zwar eine Oxydation ein, die aber höchst wahrscheinlich eine Spaltung des Ringes herbeiführte.

Diazotierte Säure II + H-Säure lieferte einen Wolle violett färbenden Farbstoff. Mit R-Salz gekuppelt, bekam ich einen zinnoberrot und mit β-Naphtol einen Wolle ziegelrot färbenden Farbstoff.

Sie lassen sich alle nachchromieren und geben mit Kaliumbichromat gebeizt eine stärkere Veränderung ihrer Nuance als mit Chromfluorid, was auf der oxydativen Wirkung des Kaliumbichromates beruht. Diese Oxydationswirkung trat klar zutage, als ich die Farbstofflösungen mit Kaliumbichromat und Chromfluorid behandelte und mit

diesen dann Wolle färbte. Es zeigte sich, daß Kaliumbichromat den Farbstoff zerstört hatte.

Die Farbstofflösungen von

H-Säure + diazotierte Säure II

R-Salz + diazotierte Säure II

mit Chromalaun in saurer Lösung gekocht, liefern einen Chromlack.